

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-52918

(43)公開日 平成9年(1997)2月25日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup> C 0 8 F 210/16 6/00	識別記号 M J Q M F L	府内整理番号 F I C 0 8 F 210/16 6/00	技術表示箇所 M J Q M F L
--	------------------------	---	--------------------------

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平7-203121	(71)出願人 東ソー株式会社 山口県新南陽市開成町4560番地
(22)出願日 平成7年(1995)8月9日	(72)発明者 古田 啓 三重県四日市市大井手2丁目3-23 (72)発明者 伊達 浩太朗 三重県四日市市別名3丁目4-1 (72)発明者 小楠 達彦 三重県四日市市羽津戸746-36

(54)【発明の名称】 臭気の少ないエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の製造方法

(57)【要約】

【課題】 臭気の少ないエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を得る。

【解決手段】 メタロセン触媒存在下、共重合して得られるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体1kgあたり、(a) 30~150°Cの空気または不活性ガスによって、0.03~3m³/hrの流量で0.5~72時間乾燥、および/または(b) 30°C以上エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の融点未満の熱水で、0.001~0.5m³/hrの流量の空気または不活性ガスを導入して、0.5~30時間浸漬する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】メタロセン触媒存在下、エチレンと炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンを共重合して得られる樹脂をエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体1kgあたり、(a)30～150°Cの空気または不活性ガスによって、0.03～3m³/hrの流量で0.5～72時間乾燥、および／または(b)30°C以上エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の融点未満の熱水で、0.001～0.5m³/hrの流量の空気または不活性ガスを導入して、0.5～30時間浸漬し、ヘッドスペースガスクロマトグラフィーによって測定した炭素数12以下の揮発成分の総量(ノルマルヘキサン換算)の乾燥前／乾燥後の値(Q)を200以上にすることを特徴とするエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体に関し、詳しくは、特に食品用容器、食品包装用フィルム、シートあるいは医療用容器などの用途に適する臭気の少ないエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、主用途の包装材料として、易ヒートシール性、内容物に対する安全性、衛生性などに優れていることから、包装材料の最内面に使用されることが多い。しかし、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体には、未反応モノマー、重合系や触媒に添加された各種溶剤、重合時に副生した各種低分子量化合物などの重合操作に由来する揮発成分が残留し、それによって加工時の発煙、目やに、異臭の発生原因となるばかりか、加工後の包装材料にまで臭気が残る場合がある。このような材料を食品の包装に使用すると、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体から発生した臭気が移行して、食品の香りだけでなく味をも損なうことになるため、特に包装材料として使用する場合は、臭気を低減させる必要がある。また、チーグラー型触媒存在下で重合して得られるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の臭気の低減方法として、例えば、重合操作の際ににおける乾燥を十分に行う方法、溶媒で抽出する方法、造粒時に脱氣する方法、熱風によって加熱する方法などが知られている。しかし、チーグラー型触媒存在下で重合して得られるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、これらいずれの方法によっても臭気成分の除去が困難であった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、臭気の少ないエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の製造方法の提供を目的とするものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、メタロセ

ン触媒存在下で重合して得られるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を極めて容易に臭気の少ないものとすることができる、およびその中の揮発成分の含有量と臭気の強さとの間には相関があることを見出し、本発明に到達した。

【0005】すなわち、本発明は、メタロセン触媒存在下、エチレンと炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンを共重合して得られる樹脂をエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体1kgあたり、(a)30～150°Cの空気または不活性ガスによって、0.03～3m³/hrの流量で0.5～72時間乾燥、および／または(b)30°C以上エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の融点未満の熱水で、0.001～0.5m³/hrの流量の空気または不活性ガスを導入して、0.5～30時間浸漬し、ヘッドスペースガスクロマトグラフィーによって測定した炭素数12以下の揮発成分の総量(ノルマルヘキサン換算)の乾燥前／乾燥後の値(Q)を200以上にすることを特徴とするエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の製造方法に関する。

【0006】以下、本発明の詳細について説明する。

【0007】本発明に用いられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、例えば、以下に例示するような公報に開示されている方法によって製造することができる。

【0008】特開昭60-35006号公報、特開昭60-35007号公報、特開昭60-35008号公報、特開昭61-296008号公報、特開昭63-22804号公報、特開平3-163008号公報、特開昭58-19309号公報、特開昭60-862号公報、特開昭63-61010号公報、特開昭63-152608号公報、特開昭63-264606号公報、特開昭63-280703号公報、特開昭64-6003号公報、特開平1-95110号公報、特開平3-62806号公報、特開平1-259004号公報、特開昭64-45406号公報、特開昭60-106808号公報、特開昭60-137911号公報、特表昭63-501369号公報、特開昭61-221207号公報、特開平2-22307号公報、特開平2-173110号公報、特開平2-302410号公報、特開平1-129003号公報、特開平1-210404号公報、特開平3-66710号公報、特開平3-70710号公報、特開平1-207248号公報、特開昭63-222177号公報、特開昭63-222179号公報、特開平1-12407号公報、特開平1-301704号公報、特開平1-319489号公報、特開平3-74412号公報、特開昭61-264010号公報、特開平1-275609号公報、特開昭63-251405号公報、特開昭64-74202号公報、特開平2-41303号公報、特開平1-31488号公報、特開平3-56508号公報、特開平3-70708号公報、特開平3-

70709号公報、特開平4-8704号公報、特開平4-11604号公報、特開平4-213305号公報、特開平5-310829号公報、特開平5-320242号公報、特開平6-228222号公報、EPO 612769号公報などが挙げられる。

【0009】このエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、例えば、シクロペンタジエニル誘導体を含有する有機遷移金属(I)と、これと反応してイオン性の錯体を形成する化合物(II)および/または有機金属化合物(III)からなる触媒の存在下で、エチレン単独またはエチレンと炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィンを共重合することにより製造できるが、これらに限定されるものではない。

【0010】炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペントン、3-メチル-1-ブテン、1-ペントン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペントラデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ナノデセン、1-エイコセン、スチレンなどを挙げることができ、これらのうち1種または2種以上を共重合に用いることができる。

【0011】また、上記のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の形態は特に制限ではなく、重合操作によって得られた粉末、それを造粒して得られたペレット、各種の方法によって成形して得られた容器、フィルム、シート、その他の成形品などのいづれであってもよい。

【0012】また、本発明の効果を損なわない程度の範囲で、必要に応じて、他の樹脂、酸化防止剤、帯電防止剤、ブロッキング防止剤、滑剤、光安定剤、紫外線吸収剤、無機・有機充填剤、造核剤、透明化剤、着色剤、有機過酸化物、触媒中和剤、可塑剤等の一般に熱可塑性プラスチックに用いられる添加剤を使用してもよい。

【0013】メタロセン触媒を使用して得られるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、チーグラー型触媒を使用して得られたものよりも組成分布が狭いため、臭気の原因となる低分子量成分の残存量が少なく、また、重合活性が高いために残留溶媒量が少なく、容易に臭気の少ないものにすることが可能である。

【0014】重合方法については、メタロセン触媒存在下で重合が行われれば、いづれの方法を用いてもよく、例えば、高圧重合法における重合は、重合体を溶液状態に維持し、かつ重合活性を高めるために120°C以上、分子量低下の原因となる連鎖移動反応を抑え、かつ重合活性を低下させないために300°C以下の温度で、500 kgf/cm<sup>2</sup>G以上の圧力で行うのが好ましい。また、気相重合法における重合は、共重合体が粉体状態であることから高温は好ましくなく、100°C以下であることが必要であり、重合温度の下限は特に限定されない

が、重合活性を高めるために50°C以上が好ましい。また、重合活性を高めるために、予めオレフィンにより予備重合せしめた触媒成分と有機アルミニウム化合物およびイオン化イオン性化合物を用いて行うのが好ましい。また、溶液重合法における重合は、重合温度は、共重合体が溶液状態であることおよび重合活性を上げることを考慮して、120°C以上であることが必要である。重合温度の上限は特に限定されないが、分子量低下の原因となる連鎖移動反応を抑え、かつ触媒効率を低下させないために300°C以下が好ましい。また、重合時の圧力については特に限定されないが、重合活性を上げるために大気圧以上が好ましい。

【0015】臭気の改善されたエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を得るには、製造工程の中で、粉末の乾燥を十分に行う方法、炭化水素溶媒で洗浄する方法、ペレットに造粒する工程において、押出機に脱気設備を設け、溶融時に脱気する方法、また、該脱気に際し、水を添加し、脱気効果を高める方法、さらにまた、ホッパードライヤーなどによりペレットを再度熱風下で乾燥する方法や热水にペレットを浸漬する方法などがあり、特にホッパードライヤーでの熱風乾燥や热水にペレットを浸漬する方法が効果的である。

【0016】熱風によって乾燥する方法においては、特に限定されるものではないが、例えば、ホッパードライヤーにエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体のペレットを入れ、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体1kgあたり0.03~3m<sup>3</sup>/hr、好ましくは0.05~2m<sup>3</sup>/hrの熱風を0.5~72時間、好ましくは1~48時間送風し、熱風を30~150°C、好ましくは共重合体の軟化点より10°C低い温度に加熱することによって行えばよく、送風する媒体としては、通常、空気または不活性ガスが用いられるが、好ましくは空気である。処理時間が0.5時間未満では、十分な低臭化効果が得られず、また、72時間を越えるとサイロ数が増加し、生産上好ましくない。また、処理温度が30°C未満では十分な効果が得られず、150°Cを越えるとホッパードライヤー内で共重合体の融着を引き起こすので好ましくない。熱風量が0.03m<sup>3</sup>/hrより少い場合には、揮発成分の拡散が不十分となるため十分な効果が得られない。また、3m<sup>3</sup>/hrより多い場合には、生産効率が悪くなるため好ましくない。

【0017】また、热水に浸漬する方法においては、特に限定されるものではないが、浸漬させる热水の温度は、30°C以上エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の融点未満の温度であり、通常、30°C以上130°C以下、好ましくは40°C以上100°C以下で浸漬させる。浸漬させる热水の量は、通常、処理されるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体と同容量以上が用いられるが、好ましくは2倍量以上が用いられる。処理時間は特に制限がなく、热水の温度および热水中に導入する気体量により適

時調整されるが、通常、0.5~30時間、好ましくは1~12時間である。熱水中に導入する気体としては、空気、不活性ガス等の一般的な気体が用いられるが、好ましくは空気または空気と不活性ガスとの混合気体が用いられ、導入量は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体1 kgあたり0.001~0.5 m<sup>3</sup>/hr、好ましくは0.03~0.3 m<sup>3</sup>/hrの範囲である。上記処理温度が30°C未満では十分な効果が得られず、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の融点以上では共重合体の融着を引き起こすので好ましくない。また、浸漬させる熱水量がエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体と同容量より少ない場合には、共重合体が熱水で十分に浸漬されないため十分な効果が得られない。また、導入気体量が0.001 m<sup>3</sup>/hrより少ないと場合には、揮発成分の拡散が不十分となるため十分な効果が得られない。また、0.5 m<sup>3</sup>/hrより多い場合には、生産効率が悪くなるため好ましくない。処理時間が0.5時間未満では、十分な低臭化効果が得られず、また、30時間を越えると生産効率が悪くなるため、生産上好ましくない。

【0018】さらに、上記2つの処理方法を併用してもよい。

【0019】上記の処理方法により臭気の改善を行うに際しては、炭素数12以下の炭化水素からなる揮発成分の総量を指標とし、該総量（ノルマルヘキサン換算）の乾燥前／乾燥後の値（Q）が200以上になるように各処理条件を設定すれば、十分な臭気改善を達成することができる。

【0020】（ヘッドスペースガスクロマトグラフィーによる臭気の測定）本発明のメタロセン触媒存在下で重合して得られる臭気の少ないエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、ヘッドスペースガスクロマトグラフィーで測定した炭素数12以下の炭化水素からなる揮発成分の総量（ノルマルヘキサン換算）の乾燥前／乾燥後の値（Q）が200以上のものである。この値が200以上であれば、該共重合体から発生する臭気や該共重合体で包装された内容物へ移行する臭気は、人の嗅覚では感じとれないか、または気にならない程度のものとすることができます。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0022】エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体が含有する揮発成分は、密閉容器内の該共重合体を窒素雰囲気下150°Cで60分加熱後、気相部をヘッドスペースガスクロマトグラフィーにより分析することによって行った。

【0023】ヘッドスペースガスクロマトグラフィー測定および臭気評価条件の詳細は、次のとおりである。

【0024】（ヘッドスペースガスクロマトグラフィー

測定）エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の測定は、以下の①~④の条件に従って行った。

#### 【0025】①装置

ヘッドスペースガスクロマトグラフィー：島津GC 9 A

#### ②カラム

充填剤：クロマトパッキング社ULBON-HP

キャピラリー：内径0.53 mm、長さ15 m

#### ③測定試料

試料量：7 g（窒素雰囲気下で精秤）

試料ビン：ガラス製（容量20 cc）

#### ④ガスクロマトグラフィーの条件

保温温度：150°C

保温時間：60分

カラム初期温度：45°C

カラム初期時間：10分

カラム昇温速度：10°C/分

カラム最終温度：250°C

カラム最終時間：10分

氣化室温度：150°C

シリジン温度：150°C

検出器極性：1

検出器レンジ：1

周期：70分

上記の①~④の条件で測定を行い、炭素数12以下の炭化水素の総ピーク面積を揮発分の総量とし、定量は、ノルマルヘキサン換算で行った。

#### 【0026】（ペレットの臭気評価）ペレット100 g

を500 ccのガラス製試料ビンに充填し、密封した後、室温で24時間放置し、10名のパネラーにより、臭いの強さを判定した。パネラーにおける判定基準は、

0：全く臭わない

1：わずかに臭う

2：はっきり臭う

3：激しく臭う

とし、10名の合計値で評価した。

【0027】（フィルムの臭気評価）ペレット10 kgを直径50 mmのインフレーション装置にて、成形温度160°Cで厚さ50 μmのフィルムとした。フィルム50 gを2 cm平方に切り出し、500 ccのガラス管に充填、密封した後、40°Cのオープンにて60分間加熱した。この後、室温まで冷却し、上記パネラーによる同様の判定を行った。

【0028】（水充填フィルムの味覚評価）上記フィルムの臭気評価用に成膜したフィルムを20 cm平方に切り出し、2枚を重ねて3方をヒートシールし、袋を作成した。この袋にミネラルウォーター50 mlを充填し、残る1方をヒートシールして密封袋とした後、5°Cの冷蔵庫に3日間保存し、味覚評価用サンプルとした。3日後、各密封袋中のミネラルウォーターをガラス製のコップに入れ、上記パネラーによる味覚評価を行った。判定基

準は、元のミネラルウォーターの味覚と比較して、

0：全く違わない

1：わずかに違う

2：はっきり違う

とし、10名の合計値で表した。

#### 【0029】実施例1

高温高圧重合用に装備された反応器を用いて重合を行った。まずエチレンおよび1-ヘキセンを連続的に反応器に圧入し、全圧を900 kgf/cm<sup>2</sup>Gに、1-ヘキセン濃度を37.4モル%になるように設定した。そして、反応器を1500 rpmで攪拌した。一方、別の容器でシクロペンタジエニル誘導体を含有する有機遷移金属化合物(I)としてジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液に、有機金属化合物(III)としてトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液をアルミニウムがジルコニウム当たり250倍モルになるように加えた。さらに、前記触媒成分と反応してイオン性の錯体を形成する化合物(II)としてN,N-ジメチルアリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートのトルエン溶液をホウ素がジルコニウム当たり2倍モルになるように加えて触媒溶液を得た。その後、得られた触媒溶液を120 cm<sup>3</sup>/時間の速度で反応器に連続的に供給し、反応器の温度を165°Cになるように設定して重合を行いポリマーを得た。続いて、上記ポリマー100重量部に対して、イルガノックス1076[日本チバガイギー製]を0.15重量部、IRGAFOS P-E PQ FF[日本チバガイギー製]を0.03重量部、IRGAFOS 168[日本チバガイギー製]を0.08重量部、ニュートロン S[日本精化製]を0.04重量部、シルトンPF-6[水沢化学工業製]を0.2重量部添加し、ヘンシェルミキサーで混合後、単軸押出機で溶融混練し、冷却しペレット化した。その後、ホッパードライヤーにペレットを投入し、60°Cで48時間、送風媒体として空気を用いて熱風乾燥を行い、上記ペレットをヘッドスペースガスクロマトグラフィー分析により測定した結果、Q値は25.2であった。同ペレットの臭いの評価を行った結果、臭気レベルは4であった。また、同ペレットをフィルム化し、臭いの評価を行った結果、臭気レベルは3であった。また、同フィルムを製袋し、水を充填し、味覚評価を行ったところ、味覚レベルは3であった。その結果を表1に示す。

#### 【0030】実施例2

重合温度を140°C、1-ブテンを64.1モル%とし、40°Cで24時間処理を行った以外は、実施例1に従って行った。その結果を表1に示す。

#### 【0031】実施例3

ペレット化した後、60°Cの热水に共重合体1kgに対して0.3 m<sup>3</sup>/hrの空气を導入しながら12時間浸

漬し、その後、乾燥器に導入して40°Cで12時間乾燥を行った以外は実施例1に従って行った。その結果を表1に示す。

#### 【0032】実施例4

【予備重合触媒の調整】500mlのガラスフラスコに、シリカ(表面積126m<sup>2</sup>/g、細孔径282オングストローム、細孔容積1.13cc/g、700°C、5時間焼成)1.29gとトルエン30mlを加え懸濁状にした。そこへメチルアルミニオキサンのトルエン溶液(3.12モル/1)5.04mlを加え、室温で1時間攪拌した。その後、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液(0.0019モル/1)10.8mlを加え、室温で30分間攪拌した。次いで、デカン8.5mlを加え、エチレンを常圧で導入し、30°Cで7時間予備重合を行った。予備重合終了後、ブリッジフィルターにより溶液を除去し、ヘキサン200mlで洗浄を5回行った。この結果、シリカ1gに対してジルコニウム0.0097ミリモル、アルミニウム7.04ミリモルおよびポリエチレン16.3gを含有する予備重合触媒が得られた。

【0033】【重合】内容積2lのステンレススチール製電磁攪拌式オートクレーブ内を窒素で置換し、200°Cで20時間乾燥した食塩200gを触媒の分散媒として入れ、内温を75°Cに調整した。次いで、上記で調整した予備重合触媒(ジルコニウム2.5マイクロモルに相当)とトリイソブチルアルミニウム1.5ミリモルおよびN,N-ジメチルアリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート12.5マイクロモルを混合したものをオートクレーブへ挿入した。直ちに1-ブテンを内圧が0.1kgf/cm<sup>2</sup>Gとなるように導入した。続いてエチレンガスを導入し、オートクレーブ内圧が8kgf/cm<sup>2</sup>Gとなるように連続的にエチレンガスを加えながら80°Cで30分間重合を行った。重合終了後冷却し、未反応ガスを追い出して生成ポリマーと食塩の混合物を取り出した。この混合物を純水で洗浄し、食塩を溶解除去した後に乾燥し、ポリマーを得た。その後は、60°Cで24時間処理を行った以外は実施例1に従って行った。その結果を表1に示す。

#### 【0034】実施例5

溶媒としてIPソルベント1620(出光石油化学製)600mlを11反応器に加え、これに1-ヘキセン20mlを加え、反応器の温度を150°Cに設定した。そして、この反応器に圧力が20kgf/cm<sup>2</sup>Gとなるようにエチレンを供給した。一方、別の容器においてジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライド0.5マイクロモルをトルエンに溶解し、そこにトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液(トリイソブチルアルミニウム20wt%)をアルミニウム換算12.5マイクロモル加えて1時間攪拌した。次に、この混合物をN,N-ジメチルア

ニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート 1.0マイクロモルをトルエン1mlに溶解した溶液に加えて10分間攪拌し、ここで得られた混合物を窒素圧で前記反応器に供給した。混合物を反応器に供給した後、150°Cに保持したまま反応器を1500rpmで1時間攪拌し、共重合反応を行わせ、得られた反応生成物を真空下、100°Cで6時間乾燥し、ポリマーを得た。その後は、実施例1に従って行った。その結果を表1に示す。

#### 【0035】実施例6

実施例1の方法に従ってペレット化し、ホッパードライヤーにペレットを投入し、60°Cで共重合体1kgに対して0.1m³/hrの空気を導入して48時間熱風乾燥を行った。その後、60°Cの熱水に共重合体1kgに対して0.03m³/hrの空気を導入しながら12時間浸漬した後、乾燥器に導入して40°Cで12時間乾燥を行った。その結果を表1に示す。

#### 【0036】比較例1

高温高圧重合用に装備された反応器を用いて重合を行った。まずエチレンおよび1-ヘキセンを連続的に反応器に圧入し、全圧を800kgf/cm²Gに、1-ヘキセン濃度を45.2モル%になるように設定した。そして、反応器を1500rpmで攪拌した。別の容器でチ

ーグラー型触媒とトリエチルアルミニウムをそのモル比がA1/Ti=3になるようにノルマルヘプタンに溶解して触媒溶液を得た。その後、得られた触媒溶液を反応器に連続的に供給し、反応温度を220°Cになるように設定して重合を行いポリマーを得た。空気の導入量を2.0m³/hrとした以外は実施例1に従って行った。その結果を表1に示す。

#### 【0037】比較例2

ホッパードライヤーで240時間熱風乾燥を行った以外は比較例1に従って行った。その結果を表1に示す。

#### 【0038】比較例3

ペレット化した後、60°Cの熱水に共重合体1kgに対して0.3m³/hrの空気を導入しながら12時間浸漬し、その後、乾燥器に導入して40°Cで12時間乾燥を行った以外は比較例1に従って行った。その結果を表1に示す。

#### 【0039】比較例4

比較例1で処理を行った後、60°Cの熱水に共重合体1kgに対して0.3m³/hrの空気を導入しながら12時間浸漬し、その後、乾燥器に導入して40°Cで12時間乾燥を行った。その結果を表1に示す。

#### 【0040】

【表1】

	コモノマー	M F R	密 度 (g/10分)	低 真 化 处 理 条 件				Q 値	ペレット 臭氣評価	フィルム 臭氣評価	味覺評価
				方 法	時 間 (hr)	導 入 気 体 量 (空気-m³/hr)	温 度 (°C)				
実施例1	C6	3.2	0.917	※1	48	0.1	60	252	4	3	3
実施例2	C4	3.0	0.895	※1	24	0.1	40	750	2	2	2
実施例3	C6	3.2	0.917	※2	12	0.03	60	210	4	4	4
実施例4	C4	0.01	0.923	※1	24	0.1	60	232	4	3	3
実施例5	C6	0.5	0.920	※1	48	0.1	60	313	3	2	3
実施例6	C6	3.2	0.917	※1	48	0.1	60	950	2	1	1
				※2	12	0.03	60				
比較例1	C6	2.0	0.920	※1	48	2.0	60	20	16	14	13
比較例2	C6	2.0	0.920	※1	240	2.0	60	125	12	11	11
比較例3	C6	2.0	0.920	※2	12	0.3	60	9.8	16	15	14
比較例4	C6	2.0	0.920	※1	48	2.0	60	35	15	13	13
				※2	12	0.3	60				

※1：ホッパードライヤー処理

MFRおよび密度は、JIS K6760に準拠して測定した。

※2：熱水浸漬処理

C4:1-ブテン, C6:1-ヘキセン

#### 【0041】

【発明の効果】本発明のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の製造方法は、その中に含まれる炭素数12以下の炭化水素からなる揮発成分の総量をQ値が200以上になるように処理を行うことにより、臭気を少なくすることができるという効果を有するものであり、本発明の製

造方法によれば、臭気の少ないエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を極めて容易に製造することができる。そのため、本発明により得られるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、特に食品用容器、食品包装用フィルム、シートおよび医療容器などに適し、実用上極めて有用である。

(19) Japan Patent Office (JP)	(12) Publication of unexamined patent application (A)	(11) Japanese Patent Application Kokai Publication Number 9-52918 (43) Date of publication of application 25 <sup>th</sup> February 1997
-------------------------------	---	---

(51) Int. Cl. <sup>6</sup> C08F 210/16 6/00	Identification symbol MJQ MFL	JPO File Number FI C08F 210/16 MJQ 6/00 MFL
---	-------------------------------------	---

Indication of technology	Request for examination: not requested	Number of Claims 1 OL (Total 6 pages)
--------------------------	--	--

(21) Application number: 7-203121 (22) Date of filing: 9 August 1995	(71) Applicant 000003300 Tosoh Corporation <b>4560</b> Kaisei-cho, Shunan-Shi, Yamaguchi (72) Inventor Yoshida Hiraku 2-3-23 Oide, Yokkaichi, Mie-ken (72) Inventor Iba Kotaro 3-4-1 Betsumei, Yokkaichi, Mie-ken (72) Inventor Ogusu Tatsuhiko 746-36 Shiha, Yokkaichi, Mie-ken
---	--

(54) [Title of invention]

Method for producing a low-odour ethylene · α-olefin copolymer

(57) [Summary]

[Problem to be solved]

To produce a low-odour ethylene · α-olefin copolymer.

[Means for solving the problem]

Per 1 kg of ethylene · α-olefin copolymer obtained by copolymerising in the presence of a metallocene catalyst, (a) drying is carried for 0.5-72 hours by means of inert gas or air at 30-150°C at a flow rate of 0.03-3 m<sup>3</sup>/hr and/or (b) immersion is carried out for 0.5-30 hours in hot water below the melting point of the ethylene · α-olefin copolymer at 30°C or higher and inert gas or air is supplied at a flow rate of 0.001-0.5 m<sup>3</sup>/hr.

[Scope of patent claims]

[Claim 1]

A method for producing an ethylene ·  $\alpha$ -olefin copolymer, characterised in that per 1 kg of ethylene ·  $\alpha$ -olefin copolymer, plastic obtained by copolymerising  $\alpha$ -olefin having 3-20 carbons and ethylene in the presence of a metallocene catalyst is (a) dried for 0.5-72 hours by means of inert gas or air at 30-150°C at a flow rate of 0.03-3 m<sup>3</sup>/hr and/or (b) is immersed for 0.5-30 hours in hot water below the melting point of the ethylene ·  $\alpha$ -olefin copolymer at 30°C or higher and inert gas or air is supplied at a flow rate of 0.001-0.5 m<sup>3</sup>/hr, and the value (Q) of the total amount of volatile components having 12 carbons or less, before/after drying, measured by head space gas chromatography (normal hexane conversion) is greater than or equal to 200.

[Detailed description of the invention]

[0001]

[Industrial field of application]

The present invention relates to an ethylene ·  $\alpha$ -olefin copolymer and particularly relates to a low-odour ethylene ·  $\alpha$ -olefin copolymer suitable for use as food containers, food wrapping film, sheets or containers for medicines.

[0002]

[Prior art]

Ethylene ·  $\alpha$ -olefin copolymers are widely used for the innermost surface of wrapping materials since they have extremely good hygiene properties, stability towards contents and are easily heat-sealable as wrapping materials for the main uses.

However, these ethylene ·  $\alpha$ -olefin copolymers contain residual volatile components attributable to the polymerisation process such as unreacted monomers, various solvents which have been added to the polymerisation system and the catalyst and various low molecular weight compounds produced as side products during the polymerisation and in some cases these may cause fuming, sore eyes and the production of offensive odours during manufacturing and the odours may remain in the wrapping materials after manufacture. When these materials are used for wrapping food, the bad odours produced from the ethylene ·  $\alpha$ -olefin copolymer are transferred and not only the smell of the food but also the taste is impaired, hence there is a need to reduce these odours particularly when these are used as wrapping materials.

Possible methods for reducing odours in ethylene ·  $\alpha$ -olefin copolymers produced by polymerisation in the presence of Ziegler-type catalysts may include, for example, methods of carrying out sufficient drying during the polymerisation process, methods of extraction using solvents, methods of degassing during granulation and heating by means of hot blasting. However, it is difficult to remove odour components by these various methods in ethylene ·  $\alpha$ -olefin copolymers obtained by polymerisation in the presence of a Ziegler-type catalyst.

[0003]

[Problem to be solved by the invention]

The object of the present invention is to propose a method for producing a low-odour ethylene ·  $\alpha$ -olefin copolymer.

[0004]

[Means for solving the problem]

The present inventors discovered that an ethylene ·  $\alpha$ -olefin copolymer produced by polymerisation in the presence of a metallocene catalyst can very easily be made to have low odour and that there is a correlation between the content of volatile components in said polymer and the strength of the odours, and they thus arrived at the present invention.

[0005]

Specifically, the present invention relates to a method for producing an ethylene ·  $\alpha$ -olefin copolymer, characterised in that per 1 kg of ethylene ·  $\alpha$ -olefin copolymer, plastic obtained by copolymerising  $\alpha$ -olefin having 3-20 carbons and ethylene in the presence of a metallocene catalyst is (a) dried for 0.5-72 hours by means of inert gas or air at 30-150°C at a flow rate of 0.03-3 m<sup>3</sup>/hr and/or (b) is immersed for 0.5-30 hours in hot water below the melting point of the ethylene ·  $\alpha$ -olefin copolymer at 30°C or higher and inert gas or air is added at a flow rate of 0.001-0.5 m<sup>3</sup>/hr, and the value (Q) of the total amount of volatile components having 12 carbons or less, before/after drying, measured by head space gas chromatography (normal hexane conversion) is greater than or equal to 200.

[0006]

The invention is explained in detail below.

[0007]

The ethylene ·  $\alpha$ -olefin copolymer used in the present invention can be prepared by the methods disclosed in the Official Gazette such as those given as examples below.

[0008]

Mention may be made of Unexamined Patent Application Publication 60-35006, Unexamined Patent Application Publication 60-35007, Unexamined Patent Application Publication 60-35008, Unexamined Patent Application Publication 61-296008, Unexamined Patent Application Publication 63-22804, Unexamined Patent Application Publication 3-163008, Unexamined Patent Application Publication 58-19309, Unexamined Patent Application Publication 60-862, Unexamined Patent Application Publication 63-61010, Unexamined Patent Application Publication 63-152608, Unexamined Patent Application Publication 63-264606, Unexamined Patent Application Publication 63-280703, Unexamined Patent Application Publication 64-6003, Unexamined Patent Application Publication 1-95110, Unexamined Patent Application Publication 3-62806, Unexamined Patent Application Publication 1-259004, Unexamined Patent Application Publication 64-45406, Unexamined Patent Application Publication 60-106808, Unexamined Patent Application Publication 60-137911, Published Japanese translation 63-501369, Unexamined Patent Application Publication 61-221207, Unexamined Patent Application Publication 2-22307, Unexamined Patent Application Publication 2-173110, Unexamined Patent Application Publication 2-302410, Unexamined Patent Application Publication 1-129003, Unexamined Patent Application Publication 1-210404, Unexamined Patent Application Publication 3-66710, Unexamined Patent Application Publication 3-70710, Unexamined Patent Application Publication 1-207248, Unexamined Patent Application Publication 63-222177, Unexamined Patent Application Publication 63-222178, Unexamined Patent Application Publication 63-222179, Unexamined Patent Application Publication 1-12407, Unexamined Patent Application Publication 1-301704, Unexamined Patent Application Publication 1-319489, Unexamined Patent Application Publication 3-74412, Unexamined Patent Application Publication 61-264010, Unexamined Patent Application Publication 1-275609, Unexamined Patent Application Publication 63-251405, Unexamined Patent Application Publication 64-

74202, Unexamined Patent Application Publication 2-41303, Unexamined Patent Application Publication 1-31488, Unexamined Patent Application Publication 3-56508, Unexamined Patent Application Publication 3-70708, Unexamined Patent Application Publication 3-70709, Unexamined Patent Application Publication 4-8704, Unexamined Patent Application Publication 4-11604, Unexamined Patent Application Publication 4-213305, Unexamined Patent Application Publication 5-310829, Unexamined Patent Application Publication 5-320242, Unexamined Patent Application Publication 6-228222, and EPO 612769.

[0009]

This ethylene ·  $\alpha$ -olefin copolymer can be prepared by copolymerising  $\alpha$ -olefins having 3-20 carbons and ethylene or ethylene alone in the presence of a catalyst consisting of an organic transition metal containing a cyclopentadienyl derivative (I), a compound which forms a complex by reacting with this (II) and/or an organometallic compound (III) but the preparation is not restricted to this.

[0010]

As  $\alpha$ -olefins having 3-20 carbons, mention may be made of propylene, 1-butene, 4-methyl-1-pentene, 3-methyl-1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 1-octene, 1-nonene, 1-decene, 1-undecene, 1-dodecene, 1-tridecene, 1-tetradecene, 1-pentadecene, 1-hexadecene, 1-heptadecene, 1-octadecene, 1-nonadecene, 1-eicosene, and styrene and from these, one or two or more can be used for copolymerisation.

[0011]

The morphology of said ethylene ·  $\alpha$ -olefin copolymer is not particularly restricted and this may equally well be powder obtained by the polymerisation process, pellets obtained by granulating said powder, containers, film and sheet obtained by forming using various methods, and other products.

[0012]

Additives generally used in heat-plasticizable plastics may well be used as required in a range which does not impair the effect of the invention, for example, other plastics, anti-oxidants, charge inhibitors, blocking inhibitors, lubricants, light stabilisers, ultraviolet radiation absorbers, inorganic and organic fillers, nucleating agents,

transparency agents, colouring agents, organic peroxides, catalyst neutralising agents, and plasticizers.

[0013]

Since the composition distribution of an ethylene ·  $\alpha$ -olefin copolymer obtained using a metallocene catalyst is narrower than that obtained using a Ziegler catalyst, the residual amount of low molecular weight components which are a source of odours is small, and since the polymerisation activity is high, the residual amount of catalyst is small and the amount of odours can easily be reduced.

[0014]

If polymerisation is carried out in the presence of a metallocene catalyst, any polymerisation method may well be used, for example, in the high-pressure polymerisation method, the polymer is maintained in a liquid state and in order to increase the polymerisation activity, the reaction is carried out at 120°C or higher and in order not to reduce the polymerisation activity and suppress chain transfer reactions which cause a reduction in molecular weight, the reaction is preferably carried out at a pressure of 500 kgf/cm<sup>2</sup> or higher and a temperature of 300°C or lower. In addition, in polymerisation by the gas phase method a high temperature is not desirable since the co-polymers are in a powder state and it is necessary for the temperature to be below 100°C, and although there is no lower limit on the polymerisation temperature, it is preferable if this is 50°C or higher in order to increase the polymerisation activity. Furthermore, in order to increase the polymerisation activity, it is preferable to carry out the reaction using an ionising ionic compound and an organic aluminium compound and catalyst component which has been pre-polymerised by pre-olefins. Moreover, in polymerisation by the liquid polymerisation method it is necessary to keep the temperature at 120°C or above, bearing in mind that the copolymer is in the liquid state and the polymerisation activity increases. Although there is no specific upper limit on the polymerisation temperature, it is desirable if this is 300°C or lower in order not to reduce the catalyst efficiency and suppress chain transfer reactions which cause a reduction in molecular weight. Furthermore, although there is no particular limit on the pressure during polymerisation, it is preferable if this is higher than atmospheric pressure in order to increase the polymerisation activity.

## [0015]

In order to obtain an ethylene ·  $\alpha$ -olefin copolymer with improved odour, possible methods include carrying out sufficient drying of the powder and immersion in a hydrocarbon solvent during the production process, methods of providing degassing facilities in the extraction equipment and carrying out degassing during the dissolution in the granulation process to form pellets, and methods of adding water during said degassing and increasing the degassing effect and also a method of drying the pellets by means of a hopper drier under renewed hot blast drying and a method of immersing the pellets in hot water and in particular, the method of hot blast drying using a hopper drier and immersing the pellets in hot water are particularly effective.

## [0016]

In the method of hot blast drying, although there is no particular restriction, it is advantageous, for example, if pellets of an ethylene ·  $\alpha$ -olefin copolymer are placed in a hopper drier and a hot blast of 0.03-3 m<sup>3</sup>/hr, preferably 0.05-2 m<sup>3</sup>/hr per 1 kg of ethylene ·  $\alpha$ -olefin copolymer is passed through for 0.5-72 hours, preferably 1-48 hours and the hot blast is heated to 30-150°C, preferably to a temperature 10°C lower than the softening point of the copolymer and although air and inert gas are usually used as the blasting medium, it is preferable to use air. If the treatment time is less than 0.5 hours, a satisfactory odour reducing effect cannot be achieved whereas if this time exceeds 72 hours, the number of silos is increased and this is undesirable from the production point of view. Furthermore, if the treatment temperature is below 30°C, a satisfactory effect cannot be achieved, whereas if this temperature exceeds 150°C, this is undesirable since melting of the copolymer occurs in the hopper drier. If the hot blast is less than 0.03 m<sup>3</sup>/hr, a satisfactory effect cannot be achieved since the dispersion of the volatile components is unsatisfactory. However, if the blast is greater 3 m<sup>3</sup>/hr, this is undesirable since the production efficiency deteriorates.

## [0017]

In the method of immersing in hot water, although there is no particular restriction, the temperature of the hot water used for immersion is greater than or equal to 30°C and below the melting point of the ethylene ·  $\alpha$ -olefin copolymer and immersion is usually carried out at temperatures higher than 30°C and less than 130°C, preferably higher than 40°C and less than 100°C. The amount of hot water used for immersion is

usually greater than or equal to the volume of the ethylene · α-olefin copolymer being treated and it is preferable if more than twice the amount is used. The treatment time is not particularly restricted and although this can be adjusted at any time by the amount of gas passed into the hot water and the temperature of the hot water, the treatment time is usually 0.5-30 hours, preferably 1-12 hours. Although gases such as air and inert gases can generally be used as gases for passing into the hot water, it is preferable to use air or a gas mixture of air and inert gas and the amount introduced is in the range of 0.001-0.5 m<sup>3</sup>/hr per 1 kg of ethylene · α-olefin copolymer, preferably in the range of 0.03-0.3 m<sup>3</sup>/hr. If said treatment temperature is less than 30°C, a satisfactory effect cannot be achieved and it is undesirable if this is above the melting point of the ethylene · α-olefin copolymer since melting of the copolymer occurs. In addition, in cases where the amount of hot water used for immersion is smaller than the same volume of ethylene · α-olefin copolymer, the copolymer cannot be satisfactorily immersed in the hot water and a satisfactory result is not achieved. Furthermore, if the amount of gas introduced is less than 0.001 m<sup>3</sup>/hr, a satisfactory effect cannot be achieved since the dispersion of volatile components is inadequate. Moreover, if the amount is greater than 0.5 m<sup>3</sup>/hr, this is undesirable since the production efficiency deteriorates. If the treatment time is less than 0.5 hours, a satisfactory odour reduction effect cannot be achieved whereas if this exceeds 30 hours, this is undesirable from the production point of view since the production efficiency deteriorates.

[0018]

Furthermore, said two treatment methods can also be used jointly.

[0019]

When improvement of odours is carried out by said methods of treatment, the total amount of volatile components consisting of hydrocarbons having 12 carbons or less is taken as the indicator and if the treatment conditions are specified such that the value (Q) of said total amount (normal hexane conversion) before drying/after drying is greater than or equal to 200, a satisfactory improvement in odours can be achieved.

[0020]

(Odour measurements by head space gas chromatography) A low-odour ethylene ·  $\alpha$ -olefin copolymer obtained by polymerising in the presence of a metallocene catalyst according to the invention has a value (Q) of 200 or higher, this being the total amount (normal hexane conversion) before drying/after drying of volatile components consisting of hydrocarbons having less than or equal to 12 carbons, measured by head space gas chromatography. If this value is 200 or higher, the odours produced from said copolymer and the odours transferred to contents wrapped in said copolymer either cannot be perceived by human sense of taste or are not present in the air.

[0021]

[Conditions for carrying out the invention]

Although the invention is explained in further detail by means of embodiments, the invention is not restricted to these embodiments.

[0022]

After heating said copolymer in a sealed container in a nitrogen atmosphere for 60 minutes at 150°C, the volatile components present in the ethylene ·  $\alpha$ -olefin copolymer were analysed by head space gas chromatography for the gas-phase section.

[0023]

Details of the head space gas chromatography measurements and the odour evaluation conditions are as follows:

[0024]

(Head space gas chromatography measurements) Measurements of the ethylene ·  $\alpha$ -olefin copolymer were carried out in accordance with the following conditions (1) – (4).

[0025]

(1) Equipment

Head space gas chromatograph: Shimazu GC9A

(2) Column

Packing: Chromatopacking ULBON-HP

Capillary: inside diameter 0.53 mm, length 15 m

(3) Measurement samples

Amount of sample: 7 g (accurate weighing in a nitrogen atmosphere)

Sample bin: made of glass (volume 20 cc)

(4) Gas chromatography conditions:

Insulating temperature: 150°C

Insulating time: 60 min

Column initial temperature: 45°

Column initial time: 10 min

Rate of column temperature rise: 10°C/min

Column final temperature: 250°C

Column final time: 10 min

Degassing chamber temperature: 150°C

Syringe temperature: 150°C

Detector polarity: 1

Detector range: 1

Period: 70 min

Measurements were made under said conditions (1)-(4), the area of all the peaks of hydrocarbons having 12 or less carbons were taken as the total and the determination was made by normal hexane conversion.

[0026]

(Evaluation of pellet odour) 100 g of pellets was packed in a 500 cc glass sample bin and after sealing, the sample was left for 24 hours at room temperature and the strength of the odour was assessed by a ten-member panel. The decision standards for the panel members are

0:      Absolutely no odour

1:      Slight odour

2:      Distinct odour

3:      Intense odour

and the assessment was made from the total values of the ten.

[0027]

(Assessment of film odour) 10 kg of pellets was made into film 50 µm thick at a forming temperature of 160°C by means of a 50 mm diameter inflation device. 50 g of film was cut into 2 cm squares and after packing into a 500 cc glass tube and sealing, the film was heated for 60 min in an oven at 40°C. The samples were then cooled to room temperature and the same assessment was made by said panel members.

[0028]

(Evaluation of sense of taste of water-filled film) Film which has been prepared for assessment of the sense of taste of said film was cut into 20 cm squares and a bag was made by placing two squares one above the other and heat sealing three sides. 50 ml of mineral water was poured into this bag and after the remaining side had been heat-sealed to form a sealed bag, and leaving in a refrigerator for three days at 5°C, this was used as a sample to evaluate the sense of taste. After three days, the mineral water in the sealed bag was placed in a glass cup and the sense of taste was evaluated by said panel members. The decision standards were as follows compared to the sense of taste of the original mineral water,

- 0:      Absolutely no difference
- 1:      Slight difference
- 2:      Strong difference

and this was expressed as the total value of the ten.

[0029]

Embodiment 1

Polymerisation was carried out using a reactor equipped for high-temperature, high-pressure polymerisation. Firstly, ethylene and 1-hexane were continuously pressurised in the reactor, the total pressure was fixed at 900 kgf/cm<sup>2</sup>G and the 1-hexane concentration was fixed at 37.4 mol%. The reactor was then agitated at 1500 rpm. In a separate container, a toluene solution of triisobutyl aluminium as organic metal compound (III) was added to a toluene solution of diphenylmethylenecyclopentadienyl (fluorenyl) zirconium dichloride as organic transition metal

compound (I) containing cyclopentadienyl derivatives so that there are 250 times as many moles of aluminium to zirconium. In addition, a toluene solution of N,N-dimethyl anilinium tetrakis (pentafluorophenyl) borate as compound (II) which forms ionic complexes by reacting with said catalyst components is added so that there are twice as many moles of boron as zirconium and the catalyst solution was obtained. The catalyst solution obtained was then added continuously to the reactor at a rate of 120 cm<sup>3</sup>/hour, the temperature of the reactor was fixed at 165°C and polymerisation was carried out and a polymer obtained. Then to 100 parts by weight of said polymer was added 0.15 parts by weight of Irganox 1076 [made by Nihon Ciba Geigy], 0.03 parts by weight of IRGAFOS P-EPQ FF [made by Nihon Ciba Geigy], 0.08 parts by weight of IRGAFOS 168 [made by Nihon Ciba Geigy], 0.04 parts by weight of Newtron S [made by Nihon Seika Co. Ltd.], and 0.2 parts by weight of Silton PF-6 [made by Mizasawa Chemical Industry] and after mixing with a Henschel mixer, melt kneading was carried out by means of a uniaxial extractor, followed by cooling and pelleting. The pellets were then placed in a hopper drier, hot blast drying was carried out for 48 hours at 60°C using air as the blast medium and as a result of measuring said pellets by means of a head space gas chromatographic analysis, the Q value was found to be 252. As a result of evaluating the odour of said pellets, the odour level was found to be 4. In addition, said pellets were made into film and as a result of evaluating the odour, the odour level was found to be 3. Furthermore, said film was formed into a bag, filled with water and when the sense of taste was evaluated, this was found to be sense of taste level 3. The results are presented in Table 1.

#### [0030]

##### Embodiment 2

The process was the same as in Embodiment 1 except that the polymerisation temperature was 140°C, 1-butene was added to 64.1 mol.% and the treatment was carried out for 24 hours at 40°C. The results are presented in Table 1.

#### [0031]

##### Embodiment 3

The process was carried out as in Embodiment 1 except that after pelleting, the pellets were immersed in hot water at 60°C for 12 hours whilst supplying air at 0.3 m<sup>3</sup>/hr to 1

kg of polymer and then drying for 12 hours at 40°C by supplying to a drier. The results are presented in Table 1.

### [0032]

#### Embodiment 4

##### [Preparation of pre-polymerisation catalyst]

1.29 g of silica (surface area 126 m<sup>2</sup>/g, pore size 282 Angstrom, pore volume 1.13 cc/g, sintering for 5 hours at 700°C) and 30 ml of toluene were added to a 500 ml glass flask to form a suspension. 5.04 ml of a toluene solution of methyl aluminoxane (3.12 mol/l) was then added to this and agitated for 1 hour at room temperature. Thereafter, 108 ml of a toluene solution (0.0019 mol/l) of ethylene bis (indenyl) zirconium dichloride was then added and agitated for 30 minutes at room temperature. Then, 85 ml of decane was added, ethylene was supplied at normal pressure and pre-polymerisation was carried out for 7 hours at 30°C. After pre-polymerisation had been completed, the solution was removed by a bridge filter and rinsing was carried out five times with 200 ml of hexane. As a result, a pre-polymerisation catalyst was obtained containing 0.0097 millimole of zirconium, 7.04 millimole of aluminium and 16.3 g of polyethylene to 1 g of silica.

### [0033]

##### [Polymerisation]

The inside of a stainless steel electromagnetic agitator autoclave having an internal volume of 2 l was purged with nitrogen, 200 g of sodium chloride dried for 20 hours at 200°C was added as the dispersion component of the catalyst and the internal temperature was adjusted to 75°C. Then, the pre-polymerisation catalyst prepared as above (corresponding to 2.5 micromoles of zirconium), and 1.5 millimoles of triisobutyl aluminium and 12.5 micromoles of N,N-dimethyl anilinium tetrakis (pentafluorophenyl) borate were mixed and placed in the autoclave. 1-butene was added immediately to give an internal pressure of 0.1 kgf/cm<sup>2</sup>G. Ethylene gas was supplied continuously and polymerisation was carried out for 30 min at 80°C whilst continuously adding ethylene gas to give an autoclave internal pressure of 8 kgf/cm<sup>2</sup>G. After polymerisation had been completed, cooling took place, unreacted gases were removed and a mixture of product polymer and sodium chloride was obtained. This mixture was rinsed with pure water and after removing the sodium

chloride by dissolving, the mixture was dried and the polymer obtained. Then, apart from carrying out treatment for 24 hours at 60°C, the process was carried out as in Embodiment 1. The results are shown in Table 1.

[0034]

Embodiment 5

600 ml of IP Sorbent 1620 (made by Idemitsu Sekiyu Kagaku K.K.) was added to the reactor as solvent, 20 ml of 1-hexane was added to this, and the reactor temperature was set at 150°C. Ethylene was then supplied so that the pressure inside the reactor was 20 kgf/cm<sup>2</sup>G. In a separate reactor 0.5 micromole of diphenyl methylene (cyclopentadienyl) (fluorenyl) zirconium dichloride was dissolved in toluene, a toluene solution of triisobutyl aluminium (20 wt.% of triisobutyl aluminium) was added to 125 micromoles when converted to aluminium and agitated for 1 hour. This mixture was then added to a solution prepared by dissolving 1.0 micromole of N,N-dimethyl anilinium tetrakis (pentafluorophenyl) borate in 1 ml of toluene, agitated for 10 min and the mixture thus obtained was supplied to said reactor at nitrogen pressure. After said mixture had been supplied to the reactor, the reactor was agitated for 1 hour at 1500 rpm whilst keeping the temperature at 150°C, the copolymerisation reaction was carried out, the reaction mixture obtained was dried for 6 hours in vacuum at 100°C and the polymer was obtained. The process was then carried out as in Embodiment 1. The results are presented in Table 1.

[0035]

Embodiment 6

Pellets were prepared by the method of Embodiment 1, the pellets were fed into a hopper drier and hot blast drying was carried out for 48 hours whilst supplying air at 0.1 m<sup>3</sup>/hr to 1 kg of copolymer at 60°C. Then, after immersing for 12 hours in hot water at 60°C whilst supplying air at 0.03 m<sup>3</sup>/hr to 1 kg of copolymer, the pellets were fed into a drier and drying was carried out for 12 hours at 40°C. The results are presented in Table 1.

[0036]

Comparative Example 1

Polymerisation was carried out using a reactor equipped for high-temperature high-pressure polymerisation. Firstly, ethylene and 1-hexane was supplied continuously to the reactor, the total pressure was set at 800 kgf/cm<sup>2</sup>/G and the concentration of 1-hexane was set at 45.2 mol.%. The reactor was then agitated at 1500 rpm. In a separate container, a Ziegler catalyst and triethyl aluminium were dissolved in normal butane to give a molar ratio Al/Ti = 3 and a catalyst solution was obtained. The catalyst solution obtained was then supplied continuously to the reactor, polymerisation was carried out with the reaction temperature set at 220°C and a polymer was obtained. Apart from the fact that the amount of air supplied was 2.0 m<sup>3</sup>/hr, the process was carried out as in Embodiment 1. The results are presented in Table 1.

[0037]

Comparative example 2

Apart from the fact that hot blast drying was carried out for 240 hours in a hopper drier, the process was carried out as in Comparative Example 1. The results are presented in Table 1.

[0038]

Comparative Example 3

After pelleting, the pellets were immersed in hot water at 60°C for 12 hours whilst supplying air at 0.3 m<sup>3</sup>/hr per 1 kg of copolymer. Then, apart from feeding to a drier and carrying out drying for 12 hours at 40°C, the process was carried out as in Comparative Example 1. The results are presented in Table 1.

[0039]

Comparative Example 4

After carrying out the treatment in Comparative Example 1, the samples were immersed in hot water for 12 hours at 60°C whilst supplying air at 0.3 m<sup>3</sup>/hr per 1 kg of copolymer and then fed to a drier where drying was carried out for 12 hours at 40°C. The results are presented in Table 1.

[0040]

Table 1

	Co-monomer	MFR (g/10 min)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Low-odour treatment conditions				Q value	Evaluation of pellet odour	Evaluation of film odour	Evaluation of sense of taste
				Method	Time (hr)	Amount of supplied gas (air m <sup>3</sup> /hr)	Temp. °C				
Emb. 1	C6	3.2	0.917	*1	48	0.1	60	252	4	3	3
Emb. 2	C4	3.0	0.895	*1	24	0.1	40	750	2	2	2
Emb. 3	C6	3.2	0.917	*2	12	0.03	60	210	4	4	4
Emb. 4	C4	0.01	0.923	*1	24	0.1	60	232	4	3	3
Emb. 5	C6	0.5	0.920	*1	48	0.1	60	313	3	2	3
Emb. 6	C6	3.2	0.917	*1	48	0.1	60	950	2	1	1
				*2	12	0.08	60				
Comp. Ex. 1	C6	2.0	0.920	*1	48	2.0	60	20	16	14	13
Comp. Ex. 2	C6	2.0	0.920	*1	240	2.0	60	125	12	11	11
Comp. Ex. 3	C6	2.0	0.920	*2	12	0.3	60	9.8	16	15	14
Comp. Ex. 4	C6	2.0	0.920	*1	48	2.0	60	35	15	13	13
				*2	12	0.3	60				

\*1: Hopper drier treatment

\*2: Hot water immersion treatment

MFR and density: determined on the basis of JIS K6760

C4: 1-butene, C6: 1-hexane

[0041]

## [Effect of the invention]

The method of preparing an ethylene · α-olefin copolymer according to the invention whereby treatment is carried out so that the total quantity of volatile components consisting of hydrocarbons having 12 carbons or less contained therein, having a Q value of 200 or higher, has the effect that the odours can be reduced and a low-odour ethylene · α-olefin copolymer can be prepared extremely easily by the method of preparation according to the invention. As a result, the ethylene · α-olefin copolymer obtained according to the invention is particularly suitable for food containers, food wrapping films, sheet and medical containers and is extremely useful industrially.